

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年8月30日 (30.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/62823 A1

(51) 国際特許分類: C08G 63/49, 63/78

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/01295

(22) 国際出願日: 2001年2月22日 (22.02.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-45968 2000年2月23日 (23.02.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒661-8555 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo (JP).

Kei) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡4丁目13番12号 関西ペイント株式会社 平塚寮 Kanagawa (JP).  
川村 力 (KAWAMURA, Chicara) [JP/JP]; 〒254-0046 神奈川県平塚市立野町42-16-705 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小田島平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 圭 (ITO,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALKYD RESIN

(54) 発明の名称: アルキド樹脂の製造方法

(57) Abstract: A process in which a polyester resin which is derived from starting materials containing terephthalic acid as a main component and is a regenerated resin recovered from wastes is depolymerized and esterified using a mixture of a polyhydric alcohol ingredient comprising a tetrahydric or higher alcohol, a fat and/or fatty acid, and a polybasic acid ingredient to thereby produce an alkyd resin in a short time.

(57) 要約:

廃物から回収し再生したテレフタル酸を主原料とするポリエステル樹脂を、4価以上のアルコールを含有する多価アルコール成分と油脂及び／又は脂肪酸と多塩基酸成分との混合物を用いて、解重合及びエステル化反応させることにより、アルキド樹脂を短時間で製造する方法を開示する。

WO 01/62823 A1

Not a prior art



## 明 細 書

## アルキド樹脂の製造方法

## 技術分野

本発明は、廃棄ペットボトルなどの廃物から回収し再生したポリエステル樹脂を用いたアルキド樹脂の製造方法に関する。

## 背景技術

従来、アルキド樹脂の製造原料の1つである二塩基酸成分としてテレフタル酸を使用すると、フタル酸又は無水フタル酸を使用するよりもコスト高となり、また、得られる樹脂が濁ったり、異物が発生しやすくなるため、通常、アルキド樹脂の製造にテレフタル酸は使用されていないか、使用されたとしても少量であった。また、近年、廃棄物の処理が問題となっており、廃棄ペットボトルのリサイクルなどによる利用についての研究が行われている。

廃棄ペットボトルなどの廃物から回収し再生したポリエステル樹脂を使用してアルキド樹脂を製造する方法が、例えば、特開平11-228733号公報に記載されている。その方法は、回収したポリエステル樹脂と分子量5000以下の水酸基を有するアルキド樹脂オリゴマーとを解重合・エステル交換させる方法である。しかしながら、この方法においては、アルキド樹脂オリゴマーを予め合成する工程が必要であり、また、解重合する際のアアルコール成分量が少ないので、回収したポリエステル樹脂が十分に解重合され難く、解重合に長時間を要する等の問題がある。

本発明の目的は、廃物から回収し再生したポリエステル樹脂を使用して、アルキド樹脂を短時間で製造する方法を提供することである。

#### 発明の開示

- 5      本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、今回、4価以上のアルコールを含有するアルコール成分と油脂及び／又は脂肪酸と多塩基酸成分との混合物中で、廃物から回収し再生したポリエステル樹脂を解重合すると共に、
- 10      エステル化反応することによって、上記目的を達成することができるところを見出し本発明を完成するに至った。

- かくして、本発明によれば、3価以下の多価アルコールと4価以上のアルコールとの前者／後者の重量比が0～20の範囲内にあるアルコール成分と、油脂及び／又は脂肪酸と、多塩基酸成分との混合物中で、廃物から回収し再生したテレ
- 15      フタル酸を主原料とするポリエステル樹脂を解重合すると共に、エステル化反応させることによりアルキド樹脂を製造する方法であって、該ポリエステル樹脂と該アルコール成分と該油脂及び／又は脂肪酸と該多塩基酸成分との合計に基づいて、該ポリエステル樹脂を5～40重量%の量で使用するこ
- 20      とを特徴とする油長30～70%のアルキド樹脂の製造方法が提供される。

本発明によれば、また、上記の方法によって製造されるアルキド樹脂を含有する塗料組成物が提供される。

以下、本発明の方法についてさらに詳細に説明する。

#### 発明の実施の形態

本発明の方法において使用される、廃物から回収し再生したテレフタル酸を主原料とするポリエステル樹脂（以下、「再生 P E S」と略称することがある）には、資源のリサイクルのために回収されたポリエチレンテレフタレート（例えば P E T ボトル）、産業廃棄物ポリエチレンテレフタレート、テレフタル酸を主原料とするポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル製品（フィルム、繊維、自動車部品、電気・電子部品など）の製造に際して発生する屑などを再生したポリエステル樹脂が包含され、特にリサイクルポリエチレンテレフタレートが好適である。この再生 P E S は、通常、チップ又は粉砕物の形態で使用に供される。

本発明の方法は、4 価以上のアルコール及び必要に応じて 3 価以下の多価アルコールを含んでなるアルコール成分と、油脂及び／又は脂肪酸と、多塩基酸成分との混合物中で、上記再生 P E S の解重合を行うと共に、エステル化反応させることによって、アルキド樹脂を得るものである。本明細書において、「エステル化反応」なる語は、通常のエステル化反応とエステル交換反応との両者を包含するものとして使用する。

上記アルコール成分を構成する 4 価以上のアルコールとしては、例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどの 4 価以上のアルコールを挙げることができ、なかでもペンタエリスリトールが、得られるアルキド樹脂を塗料に使用した場合の塗膜の硬化乾燥性の面から好ましい。また、上記 3 価

- 以下の多価アルコールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリンなどの3価アルコール；例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1，
- 5 3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，6-ヘキサジオール、1，4-ジメチロールシクロヘキサンなどの2価アルコールを挙げることができ、これらのうち、なかでもグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、
- 10 トリエチレングリコール、プロピレングリコールが、前記4価以上のアルコール（例えば、ペンタエリスリトールなど）と混合使用した際の解重合性や、高融点の4価以上のアルコールを低温で溶解することができる点などの観点から好適である。
- 15 上記アルコール成分において、3価以下の多価アルコールと4価以上のアルコールとの配合割合は、前者／後者の重量比で0～20、好ましくは0.02～10、さらに好ましくは0.05～5の範囲内にあるのが適当である。

- 上記アルコール成分と混合される油脂すなわち、脂肪酸の
- 20 トリグリセリド及び／又は脂肪酸において、油脂としては、例えば、大豆油、サフラワー油、アマニ油、トール油、やし油、パーム核油、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、魚油、桐油などを挙げることができる。油脂としては、なかでもヨウ素価が100以上の乾性油又は半乾性油が好ましく、特に大豆油、トール油などが好適である。また、脂肪酸としては、例えば、

大豆油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、トール油脂肪酸、やし油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、魚油脂肪酸、桐油脂肪酸などを挙げることができる。脂肪酸としては、なかでもヨウ素価が  
5 100以上の乾性油脂肪酸又は半乾性油脂肪酸が好ましく、特に大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸などが好適である。

これら油脂及び／又は脂肪酸の前記混合物における合計の配合量は、得られるアルキド樹脂の油長が30～70%、好ましくは40～60%の範囲内となる量的範囲内となるよう  
10 な量であることが、乾燥塗膜とした場合の塗膜の乾燥性、塗膜物性などの面から適当である。

また、上記アルコール成分と油脂及び／又は脂肪酸と共に使用される多塩基酸成分としては、アルキド樹脂を構成する酸成分として通常使用される多塩基酸を同様に使用することが  
15 でき、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などの  
20 二塩基酸；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、トリメシン酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸などの3価以上の多塩基酸；これらの二塩基酸又は3価以上の多塩基酸の $C_1 \sim C_6$ （特に $C_1 \sim C_4$ ）アルキルエステルなどを挙げることができる。なかでも二塩基酸又はその $C_1 \sim C_6$ （特に $C_1 \sim C_4$ ）アルキルエステルが好適である。

これらの多塩基酸成分の使用量は、前記アルコール成分の水酸基 1 当量に対して、多塩基酸成分のカルボキシル基の当量数が 0.5 ~ 1、特に 0.6 ~ 0.99、さらに特に 0.7 ~ 0.99 の範囲内となるようにすることが乾燥塗膜とした場合の塗膜の耐水性、塗膜物性などの観点から好適である。ここで「多塩基酸成分のカルボキシル基」は、多塩基酸成分が多塩基酸のエステルである場合は、そのエステルを加水分解して生成するカルボキシル基に換算したものである。

さらに、前記混合物中におけるアルコール成分、油脂及び  
10 /又は脂肪酸ならびに多塩基酸成分の配合割合は特に制限されるものではないが、一般には、アルコール成分／油脂・脂肪酸／多塩基酸成分の重量比で 100／50 ~ 700／50 ~ 200、特に 100／75 ~ 600／75 ~ 150 の範囲内が適当である。

15 本発明の方法において、再生 P E S の解重合は、P E S の融点以上（再生ペットでは 240℃以上）の温度では無触媒でも進行するが、それより低温で又は効率的に解重合を行うためには、一般に、解重合触媒を使用することが好ましい。

その際に使用される解重合触媒としては、例えば、モノブチル錫  
20 ル錫ハイドロオキシド、ジブチル錫オキシド、モノブチル錫-2-エチルヘキサノエート、ジブチル錫ジラウレート、酸化第一錫、酢酸錫、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸鉛、リサージ、三酸化アンチモン、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネートなどを挙げることができる。これらの解重合触媒の使用量は、



前記再生 P E S とアルコール成分と油脂及び／又は脂肪酸と多塩基酸成分との合計 1 0 0 重量部に対して、通常 0 . 0 0 5 ～ 1 0 重量部、特に 0 . 0 1 ～ 5 重量部の範囲内にあるのが好適である。これらの解重合触媒は、通常、エステル化反応触媒にもなりうる。

本発明では、以上に述べたアルコール成分と、油脂及び／又は脂肪酸と、多塩基酸成分との混合物を用い、その中で再生 P E S の解重合を行うと共に、エステル化反応を行うことにより、アルキド樹脂を生成せしめる。その際のアルキド樹脂の生成条件は、再生 P E S の解重合とエステル化反応が同時的に又は順次に進行するようなものであれば特に制限されるものではなく、例えば、上記混合物中に、再生 P E S 及び必要に応じて解重合触媒を加え、約 1 8 0 ～ 約 2 7 0 ℃、好ましくは約 2 0 0 ～ 約 2 6 0 ℃の温度で 3 ～ 1 0 時間程度保持し、解重合及びエステル化反応させることにより、アルキド樹脂を製造することができる。

その際、再生 P E S は、生成するアルキド樹脂の油長が 3 0 ～ 7 0 %、好ましくは 4 0 ～ 6 0 % の範囲内となるような量で使用することが、乾燥塗膜とした場合の塗膜の乾燥性、塗膜物性などの面から適当であり、そのためには、一般に、再生 P E S を、再生 P E S とアルコール成分と油脂及び／又は脂肪酸と多塩基酸成分との合計に基いて 5 ～ 4 0 重量%、特に 1 0 ～ 3 5 重量%、さらに特に 1 0 ～ 3 0 重量% の範囲内の量で使用することが好ましい。

また、アルキド樹脂の製造において、反応系中に予め少量、

例えば上記混合物及び再生 P E S の合計 1 0 0 重量部あたり  
0. 1 ~ 1 0 重量部のリン化合物を添加してエステル化反応  
を行うことにより、生成するアルキド樹脂の着色を抑制する  
ことができる。上記リン化合物としては、例えば、リン酸、  
5 亜リン酸、次亜リン酸；及びこれらの酸のアルキルエステル  
又はフェニルエステル（例えば、トリメチルホスファイト、  
トリメチルホスフェート、トリフェニルホスファイト、トリ  
フェニルホスフェート等）などを挙げることもできる。

解重合及びエステル化反応終了後、アルキド樹脂は、通常、  
10 冷却され、そのまま取出すこともできるが、濾過性、取り扱い  
作業性をよくするため、有機溶剤によって希釈して取出す  
ようにしてもよい。上記有機溶剤の種類は、アルキド樹脂を  
溶解できるものである限り特に限定されるものではない。

本発明の方法によって得られるアルキド樹脂は、有機溶剤  
15 に対する溶解性に優れており、テレフタル酸成分を含有して  
いるにもかかわらずミネラルスピリッツのような弱溶剤にも  
溶解することができ、塗料組成物における樹脂バインダーと  
して有用である。近年、塗り重ね塗装性が重視され、弱溶剤  
で溶解可能なアルキド樹脂が重用されているが、本発明の方  
20 法により得られるアルキド樹脂はこの目的に適合するもの  
である。

本発明の方法によって得られるアルキド樹脂は、油長が 3  
0 ~ 7 0 %、特に 4 0 ~ 6 0 %；数平均分子量が 2, 0 0 0  
~ 1 2, 0 0 0、特に 2, 5 0 0 ~ 1 0, 0 0 0；水酸基価が  
1 0 ~ 1 5 0 m g K O H / g、特に 1 5 ~ 1 3 0 m g K O H

／g；酸価が1～50mg KOH／g、特に3～20mg KOH／gの範囲内にあることが好ましい。

本発明の方法によって得られるアルキド樹脂は、脂肪酸として乾性油脂肪酸又は半乾性油脂肪酸を使用したものは酸化乾燥性に優れており、常温硬化型塗料用樹脂として好適に使用することができる。常温硬化型塗料用樹脂として使用する場合には、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸鉛などの金属化合物ドライヤを併用することにより乾燥性をさらに向上させることができる。

本発明の方法によって得られるアルキド樹脂、なかでも脂肪酸として飽和脂肪酸を使用して得たアルキド樹脂は、メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物などの水酸基と反応性を有する硬化剤と組み合わせて熱硬化型用塗料用樹脂として好適に使用することができる。本発明の方法により得られるアルキド樹脂を含有する塗料組成物は、樹脂バインダーの少なくとも一部として該アルキド樹脂を用いる以外、それ自体既知の方法で製造することができる。

#### 実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、「部」及び「％」は、それぞれ重量基準によるものとする。

#### 実施例 1

温度計、攪拌機、加熱装置及び精留塔を具備した反応装置に、ペンタエリスリトール119部、エチレングリコール3

0部、大豆油脂肪酸347部、大豆油184部及び無水フタル酸207部を仕込み、攪拌しながら140℃まで昇温した。この中にリサーチ5.0部、酢酸亜鉛5.0部及び再生ポリエチレンテレフタレート（再生PET）150部を仕込み、  
5 200℃に昇温後、脱水しながら2時間かけて240℃まで昇温し、同温度で2時間保持した時点で還流用のキシレン50部を加え、さらに240℃で解重合と脱水縮合によるエステル化反応を行いアルキド樹脂を得た。ついで冷却及びミネラルスピリッツ610部の添加による希釈を行い、不揮発分  
10 約60%のアルキド樹脂溶液を得た。

#### 実施例2～5

実施例1において、配合組成を後記表1に示すとおりとする以外は実施例1と同様に操作し、不揮発分約60%の各アルキド樹脂溶液を得た。

#### 15 実施例6

温度計、攪拌機、加熱装置及び精留塔を具備した反応装置に、ペンタエリスリトール119部、エチレングリコール30部、大豆油脂肪酸347部、大豆油184部及び無水フタル酸207部を仕込み、攪拌しながら140℃まで昇温した。  
20 この中に再生ポリエチレンテレフタレート（再生PET）150部を仕込み、200℃に昇温後、脱水しながら2時間かけて255℃まで昇温し、同温度で3時間保持した時点で還流用のキシレン50部を加え、240℃まで冷却し、同温度で解重合と脱水縮合によるエステル化反応を行いアルキド樹脂を得た。ついで冷却及びミネラルスピリッツ610部の添

加による希釈を行い、不揮発分約 60% のアルキド樹脂溶液を得た。

#### 実施例 7

実施例 1 において、トリメチルホスフェート 2.0 部を添加する以外は実施例 1 と同様に操作し、不揮発分約 60% のアルキド樹脂溶液を得た。

#### 実施例 8

温度計、攪拌機、加熱装置及び精留塔を具備した反応装置に、ペンタエリスリトール 149 部、エチレングリコール 30 部、大豆油脂肪酸 521 部及び無水フタル酸 210 部を仕込み、攪拌しながら 140℃ まで昇温した。この中にジブチル錫オキサイド 5.0 部、酢酸亜鉛 5.0 部及び再生ポリエチレンテレフタレート（再生 PET）150 部を仕込み、200℃ に昇温後、脱水しながら 2 時間かけて 240℃ まで昇温し、同温度で 2 時間保持した時点で還流用のキシレン 50 部を加え、さらに 240℃ で解重合と脱水縮合によるエステル化反応を行いアルキド樹脂を得た。ついで冷却及びミネラルスピリッツ 620 部の添加による希釈を行い、不揮発分約 60% のアルキド樹脂溶液を得た。

#### 20 実施例 9

温度計、攪拌機、加熱装置及び精留塔を具備した反応装置に、ペンタエリスリトール 89 部、エチレングリコール 30 部、大豆油 540 部及び無水フタル酸 237 部を仕込み、攪拌しながら 140℃ まで昇温した。この中にリサージ 5.0 部、酢酸亜鉛 5.0 部及び再生ポリエチレンテレフタレート

(再生 P E T) 1 5 0 部を仕込み、2 0 0 °C に昇温後、脱水しながら 2 時間かけて 2 4 0 °C まで昇温し、同温度で 2 時間保持した時点で還流用のキシレン 5 0 部を加え、さらに 2 4 0 °C で解重合と脱水縮合によるエステル化反応を行いアルキド樹脂を得た。ついで冷却及びミネラルスピリッツ 6 1 0 部の添加による希釈を行い、不揮発分約 6 0 % のアルキド樹脂溶液を得た。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様の反応装置に、ペンタエリスリトール 1 1 9 部、エチレングリコール 7 8 部、大豆油脂肪酸 3 4 7 部、大豆油 1 8 4 部、テレフタル酸 1 3 0 部及び無水フタル酸 2 0 7 部を仕込み、攪拌しながら 1 4 0 °C まで昇温した。この中にリサージ 5 . 0 部と酢酸亜鉛 5 . 0 部を仕込み、2 0 0 °C に昇温後、2 4 0 °C まで 2 時間かけて昇温し、同温度で 2 時間保持した時点で還流用のキシレン 5 0 部を加え、さらに 2 4 0 °C で脱水縮合反応を行いアルキド樹脂を得た。ついで冷却及びミネラルスピリッツ 6 1 0 部の添加による希釈を行い、不揮発分約 6 0 % のアルキド樹脂溶液を得た。

#### 比較例 2

実施例 1 において、ペンタエリスリトール 1 1 9 部及びエチレングリコール 3 0 部のかわりにグリセリン 1 3 6 部を使用し、かつ無水フタル酸の量を 2 0 7 部から 2 3 0 部に変更する以外は実施例 1 と同様に操作し、不揮発分約 6 0 % のアルキド樹脂溶液を得た。

上記実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 2 で得られたアルキド樹

脂溶液の樹脂性状を下記表 1 に示す。

5

表1

10

15

20

No.		実施例					
		1	2	3	4	5	6
原 材 料	ペンタエリスリトール	119	119	126	119	119	119
	グリセリン				46		
	エチレングリコール	30	6	30			30
	ジエチレングリコール					51	
	大豆油脂脂肪酸	347	347	174	347	347	347
	大豆油	184	184	88	184	184	184
	無水フタル酸	207	148	200	207	207	207
	テレフタル酸						
	リサーチ	5	5	5	5	5	
	ジブチル錫オキサイド						
	酢酸亜鉛	5	5	5	5	5	
	再生PET	150	225	150	150	150	150
	トリメチルホスフェート						
	還流用キシレン	50	50	50	50	50	50
	ミネラルスピリッツ	610	610	610	610	610	610
樹 脂 性 状	数平均分子量	4100	4000	3800	4000	3900	4100
	樹脂酸価(mgKOH/g)	7.6	7.4	6.9	7.2	7.5	7.2
	樹脂水酸基価(mgKOH/g)	27	26	101	55	25	27
	樹脂溶液のガートナー色数	7	7	7	7	7	7
	樹脂溶液のガートナー粘度	YZ	Z	Z	Y	YZ	Z
	樹脂溶液の外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好

表1(続き)

No.		実施例			比較例			
		7	8	9	1	2		
5             10	原 材 料	ペンタエリスリトール	119	149	89	119		
		グリセリン						136
		エチレングリコール	30	30	30	78		
		ジエチレングリコール						
		大豆油脂肪酸	347	521		347		347
		大豆油	184		540	184		184
		無水フタル酸	207	210	237	207		230
		テレフタル酸				129		
		リサーチ	5		5	5		5
		ジブチル錫オキサイド		5				
		酢酸亜鉛	5	5	5	5		5
		再生PET	150	150	150			150
		トリメチルホスフェート	2					
		還流用キシレン	50	50	50	50		50
		ミネラルスピリッツ	610	610	610	610		610
15	樹 脂 性 状	数平均分子量	3800	4000	4200	4200	3400	
		樹脂酸価(mgKOH/g)	7.2	7.5	7.2	7.4		8.2
		樹脂水酸基価(mgKOH/g)	44	44	22	26		17
		樹脂溶液のガードナー色数	2	7	7	7		7
		樹脂溶液のガードナー粘度	XY	Y	Y	YZ		X
		樹脂溶液の外観	良好	良好	良好	濁り発生		良好

## 試験例 1 ～ 9 及び比較試験例 1 ～ 2

## 塗料組成物の製造及び試験塗板の作成

20 上記実施例及び比較例で得た不揮発分 60 % の各アルキド

樹脂溶液 196 部に、5 % ナフテン酸コバルト溶液 0.6 部  
及び 12 % ナフテン酸ジルコニウム溶液 2.5 部を混合して  
各クリヤ塗料を得た。

得られた各クリヤ塗料を、ブリキ板に乾燥膜厚が 100  $\mu$   
m となるように塗装し、20  $^{\circ}$ C、60 % RH の室内において



静置したときの指触乾燥時間及び硬化乾燥時間を測定した。

また、この硬化乾燥した塗膜について、ケーニツヒ振り子硬度計での硬度を測定した。試験結果を下記表 2 に示す。

表2

試験No.	アルキド樹脂種 (例No.)	指触乾燥時間 (時間)	硬化乾燥時間 (時間)	塗膜硬度 (ケーニツヒ硬度計)
試験例 1	実施例 1	3	5	28
試験例 2	実施例 2	3	5	33
試験例 3	実施例 3	3	5	29
試験例 4	実施例 4	3	5	29
試験例 5	実施例 5	3	5	26
試験例 6	実施例 6	3	5	28
試験例 7	実施例 7	3	5	28
試験例 8	実施例 8	3	5	29
試験例 9	実施例 9	3	5	27
比較試験例 1	比較例 1	4	7	31
比較試験例 2	比較例 2	6	18	8

## 15 産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、廃物から回収、再生したポリエステル樹脂を使用して、透明なアルキド樹脂を短時間で製造することができる。本発明の方法は、廃物を利用するため廃棄ペットボトルなどのリサイクルによる利用を行うことができる。

また、本発明の方法によって得られるアルキド樹脂は、常温硬化型塗料用樹脂として又は硬化剤と組合せて熱硬化型塗料油用樹脂として好適に使用することができる。また、本発明の方法によって得られるアルキド樹脂は、テレフタル酸成分を含有しているにも拘わらず透明で濁りのない樹脂である

ことができ、かつミネラルスピリッツのような弱溶剤にも溶解可能である。このため、塗り重ね塗装性が要求される用途の塗料樹脂としても好適に使用することができる。

5

10

15

20

## 請 求 の 範 囲

1. 3 価以下の多価アルコールと 4 価以上のアルコールとの前者／後者の重量比が 0 ～ 20 の範囲内にあるアルコール成分と、油脂及び／又は脂肪酸と、多塩基酸成分との混合物  
5 中で、廃物から回収し再生したテレフタル酸を主原料とするポリエステル樹脂を解重合すると共に、エステル化反応させることによりアルキド樹脂を製造する方法であって、該ポリエステル樹脂と該アルコール成分と該油脂及び／又は脂肪酸と該多塩基酸成分との合計に基づいて、該ポリエステル樹脂  
10 を 5 ～ 40 重量％の量で使用することを特徴とする油長 30 ～ 70 ％のアルキド樹脂の製造方法。

2. ポリエステル樹脂がリサイクルポリエチレンテレフタレートである請求の範囲第 1 項に記載の方法。

3. 4 価以上のアルコールがジグリセリン、トリグリセリン、  
15 ン、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトール及びソルビトールよりなる群から選ばれる請求の範囲第 1 項に記載の方法。

4. 4 価以上のアルコールがペンタエリスリトールである請求の範囲第 1 項に記載の方法。

20 5. 3 価以下の多価アルコールが、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール及び 1, 4-ジメチロ

ールシクロヘキサンよりなる群から選ばれる請求の範囲第1項に記載の方法。

6. 3価以下の多価アルコールがグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール又はプロピレングリコールである請求の範囲第1項に記載の方法。

7. アルコール成分における3価以下の多価アルコール／4価以上のアルコールの重量比が0.02～1.0の範囲内にある請求の範囲第1項に記載の方法。

8. 油脂が半乾性油又は乾性油であり、脂肪酸が半乾性油脂肪酸又は乾性油脂肪酸である請求の範囲第1項に記載の方法。

9. 多塩基酸成分が、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸及びセバシン酸、無水マレイン酸よりなる群から選ばれる二塩基酸又はそのC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルエステルである請求の範囲第1項に記載の方法。

10. 10. アルコール成分の水酸基1当量に対して多塩基酸成分のカルボキシル基の当量数が0.5～1の範囲内となるような割合で多塩基酸成分を使用する請求の範囲第1項に記載の方法。

11. ポリエステル樹脂とアルコール成分と油脂及び／又は脂肪酸と多塩基酸成分との合計に基づいて、ポリエステル

樹脂を 5 ～ 40 重量% の量で使用する請求の範囲第 1 項に記載の方法。

12. ポリエステル樹脂とアルコール成分と油脂及び／又は脂肪酸と多塩基酸成分との合計に基づいて、  
5 樹脂を 10 ～ 35 重量% の量で使用する請求の範囲第 1 項に記載の方法。

13. アルコール成分と油脂及び／又は脂肪酸と多塩基酸成分との混合物中にポリエステル樹脂及び必要に応じて解重合触媒を加え、解重合及びエステル化反応を行う請求の範囲  
10 第 1 項に記載の方法。

14. 解重合触媒が、モノブチル錫ハイドロオキシド、ジブチル錫オキシド、モノブチル錫-2-エチルヘキサノエート、ジブチル錫ジラウレート、酸化第一錫、酢酸錫、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢  
15 酸鉛、三酸化アンチモン、テトラブチルチタネート及びテトライソプロピルチタネートよりなる群から選ばれる請求の範囲第 13 項に記載の方法。

15. 解重合触媒をポリエステル樹脂とアルコール成分と油脂及び／又は脂肪酸と多塩基酸成分との合計 100 重量部  
20 に対して 0.005 ～ 10 重量部の範囲内で使用する請求の範囲第 13 項に記載の方法。

16. 解重合及びエステル化反応を 180 ～ 270℃ の温度で行う請求の範囲第 13 項に記載の方法。

17. 反応系に少量のリン化合物を添加する請求の範囲第 13 項に記載の方法。

18. アルキド樹脂が40～60%の油長を有する請求の  
範囲第1項に記載の方法。

19. 請求の範囲第1～18項のいずれか一項に記載の方  
法によって製造されるアルキド樹脂。

5 20. 請求の範囲第1～18項のいずれか一項に記載の方  
法によって製造されるアルキド樹脂を含有する塗料組成物。

10

15

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01295

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/49, C08G63/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 11-228733, A (NIPPON PAINT CO., LTD.), 24 August, 1999 (24.08.99), page 2, left column, lines 2 to 18 (Family: none)	1-20
A	US, 5252615, A (The Sherwin-Williams Company), 12 October, 1993 (12.10.1993) column 11, line 67 to column 12, line 14 & JP, 5-311114, A, page 2, left column, lines 2-12 & EP, 558905, A	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 May, 2001 (21.05.01)

Date of mailing of the international search report  
05 June, 2001 (05.06.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.





A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G63/49, C08G63/78

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-228733, A (日本ペイント株式会社)、 24. 8月. 1999 (24. 08. 99)、第2頁左欄第2行- 第18行 (ファミリーなし)	1-20
A	US, 5252615, A (The Sherwin-Williams Company)、 12. 10月. 1993 (12. 10. 93)、第11欄第67行- 第12欄第14行& JP, 5-311114, A、第2頁左欄第 2行-第12行& EP, 558905, A	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 05. 01

国際調査報告の発送日

05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



100

100

100

100

100